

PAT-NO: JP02001234072A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001234072 A

TITLE: MODIFIED SILICONE-BASED ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

PUBN-DATE: August 28, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORI, KOJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OTSUKA CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000047794

APPL-DATE: February 24, 2000

INT-CL (IPC): C08L083/12, C08F220/06 , C08F220/10 , C08F220/36 , C08F220/60 , C08K005/544 , C08K005/57 , C08L033/14 , C09K003/00 , C09D171/00 , C09D183/06 , C09J171/00 , C09J183/06 , C09K003/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a modified silicone-based room temperature-curable composition capable of exhibiting weather resistance for a long period of time.

SOLUTION: This modified silicone-based room temperature-curable composition comprises (A) 100 pts.wt. of a modified silicone-based room temperature-curable polymer which contains a polyether as a main chain and a reactive silyl group, (B) 0.01-20 pts.wt. of an amino group-containing silane compound, (C)

2-20 pts wt. of a **polymer type ultraviolet light absorber** containing 10-50 wt.% of at least one kind of an ultraviolet absorption monomer selected from a polymerizable benzotriazole compound of general formula (1), a polymerizable bisbenzotriazole compound of general formula (2) and a polymerizable triazine compound of general formula (3), 5-20 wt.% of a reactive **silyl group-containing vinyl**-based monomer of general formula (4), 25-85 wt.% of at least one kind of a monomer selected from a (meth)acrylic acid-based monomer and a (meth) acrylic acid ester-based monomer and 0-20 wt.% of a polymerizable hindered amine compound of general formula (5) as constituent units and (D) 0.01-20 pts.wt. of a tin-based curing catalyst.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-234072

(P2001-234072A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/12		C 0 8 L 83/12	4 H 0 1 7
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	4 J 0 0 2
220/10		220/10	4 J 0 3 8
220/36		220/36	4 J 0 4 0
220/60		220/60	4 J 1 0 0
審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-47794(P2000-47794)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 森 浩司

徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大

塚化学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性シリコン系室温硬化性組成物

(57) 【要約】

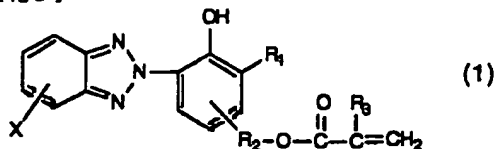
【課題】長期的に耐候性を発揮し得る変性シリコン系室温硬化性組成物を提供する。

【解決手段】(A)主鎖がポリエーテルであり且つ反応性シリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体100重量部、(B)アミノ基含有シラン化合物0.01~20重量部、(C)一般式(1)で表される重合性ベンゾトリアゾール化合物、一般式(2)で表される重合性ビスベンゾトリアゾール化合物及び一般式(3)で表される重合性トリアジン化合物から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収性単量体10~50重量%と、一般式(4)で表される反応性シリル基含有ビニル系単量体5~20重量%と、(メタ)アクリル酸系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体25~85重量%と、一般式(5)で表される重合性ヒンダードアミン化合物0~2重量%とを構成単位として含有する高分子型紫外線吸収剤2~20重量部、並びに(D)スズ系硬化触媒0.01~20重量部を含有する変性シリコン系室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

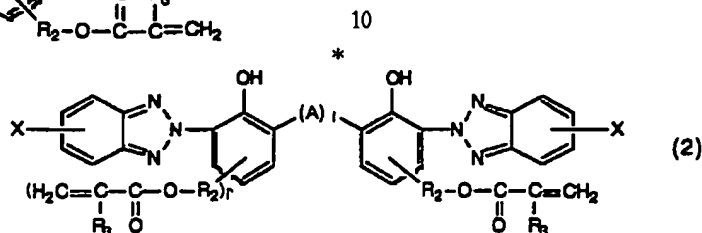
【請求項1】(A)主鎖がポリエーテルであり且つ反応性シリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体100重量部、(B)アミノ基含有シラン化合物0.01～20重量部、(C)一般式(1)：

【化1】



*〔式中、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。R₁は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R₂は炭素数1～6のアルキレン基を示す。R₃は水素原子又はメチル基を示す。〕で表される重合性ベンゾトリアゾール化合物、一般式(2)：

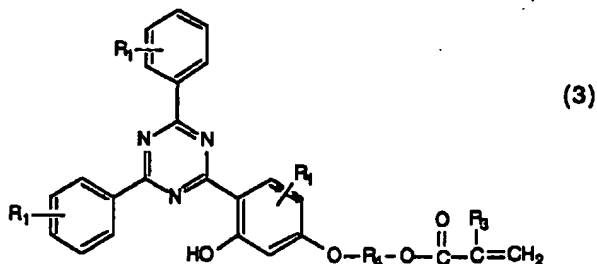
【化2】



〔式中、R₂、R₃及びXは上記に同じ。但し、2つずつあるR₂、R₃及びXはそれぞれ同一又は異なってもよい。Aはメチレン基、基=C(CH₃)₂又は基=C(CH₃)(C₂H₅)を示す。I及びrは0又は1を示す。〕

※す。〕で表される重合性ビスベンゾトリアゾール化合物及び一般式(3)：

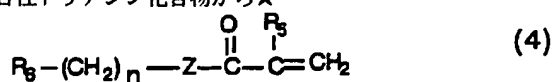
【化3】



〔式中、R₁及びR₃は上記に同じ。R₄は炭素数1～6のアルキレン基、基-(CH₂CH₂-O)-_m-(mは1～5の整数)又は基-CH₂CH(OH)-CH₂-O-を示す。〕で表される重合性トリアジン化合物から★

★選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収性単量体10～50重量%と、一般式(4)：

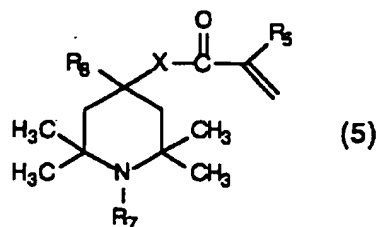
【化4】



〔式中、Zは酸素原子又はイミノ基を示す。R₅は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示す。R₆はアルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基又はアルキルシロキシ基を示す。nは0～3の整数を示す。〕で表される反応性シリル基含有ビニル系単量体5～20重量%と、(メタ)アクリル酸系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体25～85重量%と、一般式(5)：

【化5】

☆



☆

〔式中、R₅は上記に同じ。Xは酸素原子又はイミノ基を示す。R₇は水素原子又はメチル基を示す。R₈は水素原子又はシアノ基を示す。〕で表される重合性ヒンダードアミン化合物0～2重量%とを構成単位として含有する高分子型紫外線吸収剤2～20重量部、並びに(D)スズ系硬化触媒0.01～20重量部を含有する変性シ

リコン系室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

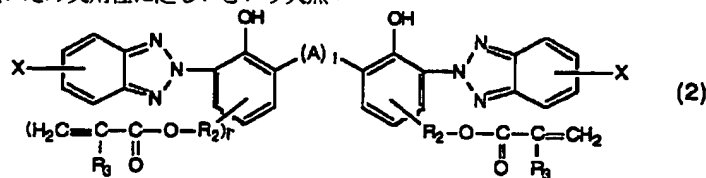
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変性シリコン系室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】大気中の湿気と反応してゴム状に硬化する変性シリコン系室温硬化性組成物は、比較的安価でありながら貯蔵安定性、耐候性、耐熱性、防かび性、耐汚染性等に優れ、シーリング材、接着剤、コーティング剤等として広く使用されているが、更なる耐候性の向上が望まれている。耐候性を向上させるには、添加型の紫外線吸収剤や光安定剤を配合することが一般的に行われているが、紫外線吸収剤や光安定剤がブリードアウトしてゴム状硬化物表面や該硬化物と基材との界面に結晶として析出するため、表面が粉吹き状態になり外観が損なわれたり、また基材との接着性が損なわれて剥がれ落ちたりすることが知られている。

【0003】上記の様な欠点を解消するため、重合性の紫外線吸収剤や光安定剤を含む共重合体を配合することにより、耐候性を向上させる方法が提案されている。特開平9-227761号公報は、イ)反応性(架橋可能な加水分解性)シリル基含有ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体と紫外線吸収性単量体(重合性ベンゾフェノン化合物)及び/又は紫外線安定単量体(重合性ヒンダードアミン化合物)とを共重合させて得られる、主鎖末端及び/又は側鎖に反応性シリル基を有し且つ共重合体成分として重合性紫外線吸収性単量体及び/又は重合性光安定性単量体を含有するビニル系共重合体、ロ)シリコン化合物並びにハ)硬化触媒を含有する室温硬化性組成物を開示する。該組成物は、前記ビニル系共重合体をマトリックス樹脂とするものであり、紫外線吸収成分や光安定成分のブリードアウト防止という点では有効であるが、耐候性の向上効果は十分ではなく、しかも造膜性が低いという実用性に乏しいという欠点*



【0009】〔式中、R₂、R₃及びXは上記に同じ。但し、2つずつあるR₂、R₃及びXはそれぞれ同一又は異なってもよい。Aはメチレン基、基=C(CH₃)₂又は基=C(CH₃)(C₂H₅)を示す。l及びrは※

*を有している。

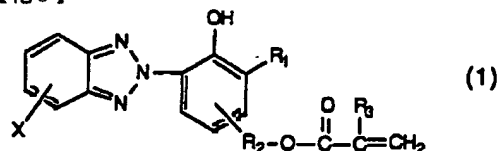
【0004】また、特開平9-286912号公報には、ニ)主鎖がポリオキシプロピレン等のポリエーテルであり且つ末端に反応性シリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体とホ)アミノシリル基を導入した重合性ベンゾトリアゾール化合物とを含有する室温硬化性組成物が記載されている。アミノシリル基を導入した重合性ベンゾトリアゾール化合物の配合は、ブリードアウト防止という点では幾分効果があるものの、変性シリコン系室温硬化性重合体が本来有する基材への優れた接着性を損なうという問題を生ずる。しかも、該組成物の長期的な耐候性は十分満足できるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な室温硬化性組成物を得ることに成功し、本発明を完成した。即ち本発明は、(A)主鎖がポリエーテルであり且つ反応性シリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体100重量部、(B)アミノ基含有シラン化合物0.01~20重量部、(C)一般式(1)：

【0006】

〔化6〕



【0007】〔式中、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。R₁は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。R₂は炭素数1~6のアルキレン基を示す。R₃は水素原子又はメチル基を示す。〕で表される重合性ベンゾトリアゾール化合物、一般式(2)：

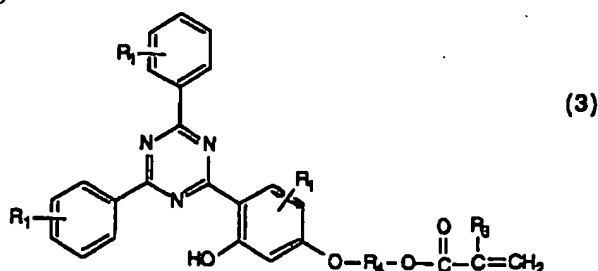
【0008】

〔化7〕

※0又は1を示す。〕で表される重合性ビスベンゾトリアゾール化合物及び一般式(3)：

【0010】

〔化8〕



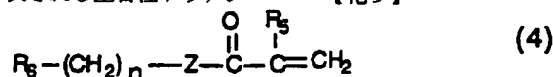
(3)

【0011】〔式中、 R_1 及び R_3 は上記に同じ。 R_4 は炭素数1～6のアルキレン基、基 $-(CH_2CH_2-O-)_m-$ (m は1～5の整数)又は基 $-CH_2CH(OH)-CH_2O-$ を示す。〕で表される重合性トリアジ

*ン化合物から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収性単量体10～50重量%と、一般式(9)：

【0012】

【化9】

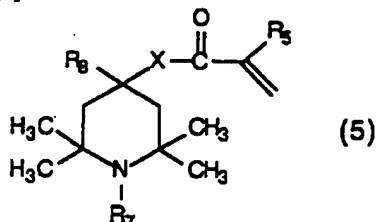


(4)

【0013】〔式中、 Z は酸素原子又はイミノ基を示す。 R_5 は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示す。 R_6 はアルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基又はアルキルシロキシ基を示す。 n は0～3の整数を示す。〕で表される反応性シリル基含有ビニル系単量体5～20重量%と、(メタ)アクリル酸系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体25～85重量%と、一般式(5)：

【0014】

【化10】



(5)

【0015】〔式中、 R_5 は上記に同じ。 X は酸素原子又はイミノ基を示す。 R_7 は水素原子又はメチル基を示す。 R_8 は水素原子又はシアノ基を示す。〕で表される重合性ヒンダードアミン化合物0～2重量%とを構成単位として含有する高分子型紫外線吸収剤2～20重量部、並びに(D)スズ系硬化触媒0.01～20重量部を含有する変性シリコン系室温硬化性組成物、である。本発明によれば、基材に対して優れた接着性を有する変性シリコン系室温硬化性重合体に、特定の高分子型紫外線吸収剤を配合することにより、長期的にも著しく優れた耐候性を示し、且つ基材に対する接着性が極めて良好なゴム状硬化体を形成し得る変性シリコン系室温硬化性組成物が提供される。

【0016】本発明で使用する高分子型紫外線吸収剤は、その分子中に重合性ベンゾフェノン化合物以外の特定の紫外線吸収性単量体を含むものであり、架橋性に優れ、更にマトリックス樹脂である変性シリコン系室温硬化性重合体との相溶性が極めて良好であるという好まし

※い特性を有し、この特性により上記のような顕著な効果が達成されるものと考えられる。本発明では、紫外線吸収性単量体として重合性ベンゾトリアゾール化合物を用いる場合でも、該重合性ベンゾトリアゾール化合物と他の特定のモノマーとを特定の比率で共重合した高分子型紫外線吸収剤として使用されるため、マトリックス樹脂である変性シリコン系室温硬化性重合体の優れた接着性を損なうことがない。

【0017】尚、上記一般式(1)～(3)において、 R_2 及び R_4 で示される炭素数1～6のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、1-メチルトリメチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の直鎖又は分岐鎖状である炭素数1～6のアルキレン基を挙げることができる。

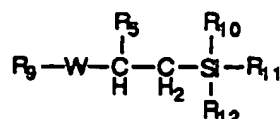
【0018】

【発明の実施の形態】本発明の室温硬化性組成物においては、マトリックス樹脂として、(A)成分である、主鎖がポリエーテルであり且つ反応性シリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体(以下「変性シリコン系室温硬化性重合体(A)」という)を使用する。本明細書において、反応性シリル基とは、架橋可能な加水分解性シリル基を意味する。反応性シリル基としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ケトキシメート基等の加水分解性基、ハロゲン原子等の1種又は2種以上を1～3個有するシリル基を挙げることができる。

【0019】変性シリコン系室温硬化性重合体(A)としては、例えば特開平9-286912号公報等に記載の公知のものをいずれも使用でき、より具体的には、一般式(6)：

【0020】

【化11】



(6)

【0021】〔式中、R₅は上記に同じ。R₉はポリアルキレンオキシドを示す。R₁₀、R₁₁及びR₁₂は同一又は異なって水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基又はケトキシメート基を示す。但し、R₁₀、R₁₁及びR₁₂のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基又はケトキシメート基を示す。Wはカルボニル基、炭素数1～5のアルキレン基又はカルボニル基、エーテル結合、エステル結合若しくはアミド結合を含有するアルキレン基を示す。〕で表される、末端に反応性シリル基を有するのポリアルキレンオキシド等を挙げることができる。

【0022】上記一般式(6)において、R₉で示されるポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド等を挙げることができる。R₁₀～R₁₂で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数1～8程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を挙げることができ、これらの中でも炭素数1～4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。アラキル基としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基等を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等を挙げることができる。ハロアルキル基としては、クロロメチル基、γ-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の炭素数1～4程度のハロゲン原子置換アルキル基を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、臭素、ヨ素等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基を挙げることができる。

【0023】上記一般式(6)のポリオキシアルキレンオキシドの中でも、R₉がポリプロピレンオキシド、R₁₀～R₁₂の少なくとも1つがアルコキシ基、それ以外が水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基であるものが好ましく、R₁₀、R₁₁およびR₁₂の少なくとも1つがメトキシ基であり、それ以外が水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基であるものが*50

*特に好ましい。更にポリプロピレンオキシドは、分子量が4000～30000のものが好ましい。

【0024】末端に反応性シリル基を有するポリプロピレンオキシドとしては、市販品を使用することもできる。市販品の具体例としては、例えば、商品名：MSポリマー(MSポリマーS-203、MSポリマーS-303、MSポリマーS-903等、鐘淵化学工業(株)製)、商品名：サイリルポリマー(サイリルSAT-200、サイリルMA-430、サイリルMAX447等、旭硝子(株)製)、商品名エクセスター(エクセスターESS-3620、エクセスターESS-3430、エクセスターESS-2420、エクセスターESS-2410等、)等を挙げることができる。

【0025】変性シリコン系室温硬化性重合体(A)は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

(B)成分であるアミノ基含有シラン化合物としては公知のものを使用でき、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N,N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン等を挙げることができる。これらは1種を単独で使用でき又は2種以

上を併用できる。本発明組成物におけるアミノ基含有シラン化合物の配合量は、変性シリコン系室温硬化性重合体(A)100重量部に対し、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部とする。配合量が0.01重量部未満では、室温硬化性組成物の基材への接着性が低下する。また、20重量部を越えても効果は同じであり、多量に使用することは不経済である。

【0026】(C)成分である高分子型紫外線吸収剤(以下「高分子型紫外線吸収剤(C)」という)は、上記一般式(1)で表される重合性ベンゾトリアゾール化合物(以下「重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)」という)、上記一般式(2)で表される重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(以下「重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)」という)及び上記一般式(3)で表される重合性トリアジン化合物(以下「重合性トリアジン化合物(3)」という)から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収性単量体10~50重量%と、一般式(4)で表される反応性シリル基含有ビニル系単量体(以下「反応性シリル基含有ビニル系単量体(4)」という)5~20重量%と、(メタ)アクリル酸系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体25~85重量%と、上記一般式(5)で表される重合性ヒンダードアミン化合物(以下「重合性ヒンダードアミン化合物(5)」という)0~2重量%とを共重合させることにより製造できる。

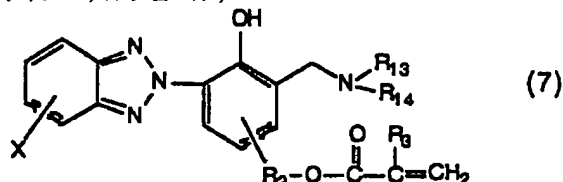
【0027】重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)の具体例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-

*2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。これらの中でも、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール等が好ましい。

【0028】重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)は、例えば、有機溶媒中にて20~200℃、好ましくは30~150℃の温度下に、重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)を1.0~3.0当量のアミン化合物及びホルムアルデヒド誘導体と1~30時間程度反応させて、一般式(7)：

【0029】

【化12】



【0030】〔式中、R₂、R₃及びXは上記に同じ。R₁₃及びR₁₄は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖状アルキル基を示す。〕で表されるアミノメチル化合物に変換し、これと等モル程度の重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)とを有機溶媒中にて20~200℃、好ましくは30~150℃の温度下、アミノメチル化合物(7)に対して0.01~10重量%のアルカリ触媒の存在下に1~100時間程度カップリング反応させることにより製造できる。

【0031】アミン化合物としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノアミルアミン、モノヘキシルアミン等の一級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジtert-ブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシル※50

※アミン、エチルメチルアミン、メチルイソプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン等の二級アミン、モルホリン、ピペリジン等の環状アミン等を挙げることができる。ホルムアルデヒド誘導体としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等の直鎖状オリゴマー、トリオキサン、テトラオキシメチレン等の環状オリゴマー等を挙げることができる。アルカリ触媒としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド等のアルカリ金属アルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)からアミノメチル化合物(7)への変換反応及びアミノメチル化合物(7)と重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)とのカップリング反応において使用される有機溶媒としては反応に不活性なものであ

12

イル) - 4 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル) フェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - (5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル) フェノール]、2, 2' - メチレンビス [6 - (5 - ブロモ - 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル) フェノール]、3, 3 - [2, 2' - ビス [6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) フェニル]] プロパン、2, 2 - [2, 2' - ビス [6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) フェノール]] ブタン等を挙げることができる。

【0033】重合性トリアジン化合物(3)の具体例としては、例えば、2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピオキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2, 4-ビス(2, 4-ジエチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイル

オキシエトキシ)]-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0034】紫外線吸収性単量体は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。これらの紫外線吸収性単量体の中でも、得られる高分子型紫外線吸収剤(C)のマトリックス樹脂(A)に対する相溶性、耐候性向上効果、ゴム状硬化物の機械的強度等を考慮すると、重合性ベンゾトリアゾール化合物(1)及び重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)が好ましい。更に、本発明組成物の優れた効果を損なわない範囲で、これらの紫外線

吸収性単量体と共に、重合側鎖を有するベンゾフェノン系化合物等の他の紫外線吸収性単量体を使用できる。

【0035】紫外線吸収性単量体の使用量は、得られる高分子型紫外線吸収剤(C)と他の組成物成分との相溶性、得られる組成物の耐候性等に鑑み、通常高分子型紫外線吸収剤(C)全量の1.0~5.0重量%、好ましくは1.5~3.0重量%とする。反応性シリル基含有ビニル系単量体(4)としては公知のものを使用でき、例えば、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシ

プロピル)トリス(トリメチルシロキシ)シラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリエトキシシラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジエトキシメチルシラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリス(トリメチルシロキシ)シラン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ポリジメチルシロキサン、1-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ポリジエチルシロキサン、1-(3-(メタ)ア

クロベンチル、(メタ)アクリル酸(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリル酸等の(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。これらの単量体は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。特に、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとを併用するのが好ましい。(メタ)アクリル酸系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体の使用量は、高分子型紫外線吸収剤(C)全量の2.5~8.5重量%、好ましくは4.0~7.0重量%とする。使用量が2.5重量%を著しく下回ると、十分に重合反応が進行しない場合がある。一方、8.5重量%を大きく越えると、必然的に他の共重合モノマーである紫外線吸収性単量体や反応性シリル基含有ビニル系単量体の量が減少し、室温硬化性組成物に十分溶解しなかったり、また、十分な耐候性を付与できなかったりする。

【0037】重合性ヒンダードアミン化合物(5)の具体例としては、例えば、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチル-4-ビペリジルアクリレート、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ビペリジルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチル-4-ビペリジルイミノメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチル-4-ビペリジルイミノアクリレート、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ビペリジルイミノメタクリレート、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ビペリジルイミノアクリレート等を挙げることができる。重合性ヒンダードアミン化合物(5)の使用量は、高分子型紫外線吸収剤(C)全量の2重量%まで、好ましくは0.1~1.0重量%とすればよい。2重量%を著しく上回ると、高分子型紫外線吸収剤(C)を得る際の重合反応を阻害するおそれがある。

【0038】紫外線吸収性単量体(ベンゾトリアゾール化合物(1)、ビスベンゾトリアゾール化合物(2)及びトリアジン化合物(3)から選ばれる少なくとも1種)、反応性シリル基含有ビニル系単量体(4)、(メタ)アクリル酸又は/及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体並びに重合性ヒンダードアミン化合物(5)の共重合は、公知の方法、例えば特開昭54-36395号公報、特開昭57-55954号公報等に記載の方法に従って実施できる。

【0039】例えば溶液重合法によれば、上記共重合用のモノマーを適当な溶媒に溶解又は分散させ、アゾビスブチロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤を加えて

反応させればよい。溶媒としては共重合を阻害しないものであれば特に制限されないが、上記共重合モノマーをよく溶解し且つ不活性で反応温度以上の沸点を持つ溶媒が好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド等を挙げることができる。溶媒は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。溶媒の使用量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択すればよいが、通常上記共重合モノマーの全量を100重量部として30~300重量部程度、好ましくは50~200重量部程度とすればよい。溶液重合を行う際に、連鎖移動剤を加えて得られる高分子型紫外線吸収剤(C)の分子量を調節しても良い。

【0040】この様にして得られる高分子型紫外線吸収剤(C)の中でも、変性シリコン系室温硬化性重合体(A)への溶解度や組成物硬化後の耐ブリードアウト性等を考慮すると、重量平均分子量が1000~2000程度の方が好ましく、3000~10000程度の方が特に好ましい。本発明組成物における高分子型紫外線吸収剤(C)の配合量は、変性シリコン系室温硬化性重合体(A)100重量部に対して2~20重量部、好ましくは3~15重量部とする。配合量が2重量部を著しく下回ると、室温硬化型組成物に十分な耐候性を付与することができず、また20重量部を大きく越えると、それを含有する室温硬化性組成物の基材への接着性が大きく低下する。

【0041】(D)成分であるスズ系硬化触媒としては公知のものを使用でき、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス(ジブチル錫ラウリン酸)オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス(モノエステルマレート)、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジブチル錫オキサイド等を挙げることができる。スズ系硬化触媒は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。更に必要に応じて、スズ系硬化触媒と共にテトラ-n-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物、その他の酸性触媒や塩基性触媒等を使用することができる。本発明組成物におけるスズ系硬化触媒(D)の配合量は、変性シリコン系室温硬化性重合体(A)100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.01~10重量部とする。配合量が0.01重量部を下回ると、室温硬化性組成物に十分な硬化作用を付与することができず、また20重量部を大きく越えると、不経済であると同時にそれを含有する室温硬化性組成物の基材への接着性が大きく低下する。

【0042】本発明の室温硬化性組成物には、その優れた性能を損なわない範囲で、脱水剤、可塑剤、タレ防止

剤、充填剤等の通常の室温硬化性組成物に含まれる添加剤を適量配合することができる。脱水剤は、主に保存時における室温硬化性組成物への侵入水分を除去するために配合する。その具体例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のシラン化合物類、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等の加水分解性エステル化合物類等を挙げることができる。脱水剤は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0043】可塑剤は、室温硬化性組成物の硬化物の伸縮性を高めたり、低モジュラス化するために配合する。その具体例としては、例えば、燐酸トリブチル、燐酸トリクレジル等の燐酸エステル類、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル類、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸二塩基酸エステル類、ポリプロピレングリコール等を挙げることができる。可塑剤は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0044】タレ防止剤としては、例えば、水添ひまし油、脂肪酸ビスアミド、ヒュームドシリカ等を挙げることができる。充填剤は、室温硬化性組成物の硬化物の機械的強度を向上させるために配合する。その具体例としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、微粉末シリカ、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、タルク、カーボンブラック、ガラスバルーン、繊維素系樹脂、各種無機繊維類(チタン酸カリウム繊維、ホウ酸マグネシウム繊維等)等を挙げることができる。充填剤は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0045】更に本発明の室温硬化性組成物には、老化防止剤、酸化防止剤(例えば、ヒンダードアミン)、紫外線吸収剤、顔料、染料、沈降防止剤、レベリング剤、香料、溶剤、アルキド樹脂、アルキル樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩素化プロピレン樹脂、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂類等を配合することができる。本発明の室温硬化性組成物は、(A)~(D)成分の所定量及び必要に応じて他の添加剤の適量を、ローラー、プラネタリーミキサー等の通常の混合機により混練することによって得られる。

【0046】本発明の室温硬化性組成物は、1成分型、2成分型のいずれの処方も可能であるが、使用時の簡便性の点から1成分型の方が好ましい。本発明の室温硬化性組成物は、従来から室温硬化性組成物が適用されているいずれの用途にも使用できるが、特に、建造物、自動車、船舶、土木工事等のシーリング材として有用であり、さらにコーティング材、塗料、注型ゴム、型取り用

材料、接着剤としても使用できる。本発明の室温硬化性組成物は、特に、太陽光の照射するような場所で使用するシーリング材、接着剤、コーティング剤、塗料等として好適に使用できる。

【0047】

【実施例】以下に合成例、実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。尚、以下において「部」及び「%」とあるのは、特記しない限り重量基準とする。

合成例1 (重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)の製造)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール32.3g(0.1モル)、80%パラホルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱還流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収し、2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェノール)-2H-ベンゾトリアゾール41.1gが褐色オイルとして得られた(収率96.9%、純度96.0%)。

¹H-NMR(CDC1₃): δ=1.09(t, 6H, CH₃), 1.91(s, 3H, CH₃), 2.60(q, 4H, N-CH₂), 2.94(t, 2H, CH₂), 3.86(s, 2H, Ar-CH₂-N), 4.35(t, 2H, CH₂-O), 5.54(s, 2H, ビニル), 6.08(s, 2H, ビニル), 7.03(d, 1H, Ar-H), 7.40(m, 2H, Ar-H), 7.65(s, 1H, Ar-H), 7.96(m, 2H, Ar-H)。

【0048】上記で合成した2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェノール)-2H-ベンゾトリアゾール12.6g(30.9ミリモル)及び2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール10.0g(30.9ミリモル)をキシレン64mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液1.5mlを加えた後、窒素気流下で10時間還流した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。このとき析出した黄色結晶を濾取し、イソプロピルアルコールで再結晶化し、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェノール]が白色結晶として14.6g得られた(収率70.7%、純度98.6%)。

¹H-NMR(CDC1₃): δ=1.86(s, 6H, CH₃), 2.99(t, 4H, CH₂), 4.27(s, 2H, CH₂), 4.37(t, 4H, CH₂), 5.45(s, 2H, ビニル), 6.05(s, 2H,

ビニル), 7.23(s, 2H, Ar-H), 7.49(m, 4H, Ar-H), 7.92(m, 4H, Ar-H), 8.21(s, 2H, Ar-H), 11.60(s, 2H, Ar-OH)。

【0049】合成例2 (重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)の製造)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール33.7g(0.1モル)、80%パラホルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱還流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収し、2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェノール)-2H-ベンゾトリアゾール35.7gが褐色オイルとして得られた(収率96.9%、純度96.0%)。

¹H-NMR(CDC1₃): δ=1.09(t, 6H, CH₃), 1.89(q, 2H, Ar-CH₂-), 1.91(s, 3H, CH₃), 2.60(q, 4H, N-CH₂), 2.94(t, 2H, CH₂), 3.30(t, 2H, CH₂), 3.86(s, 2H, Ar-CH₂-N), 4.35(t, 2H, CH₂-O), 5.54(d, 2H, ビニル), 6.08(d, 2H, ビニル), 7.03(s, 1H, Ar-H), 7.40(m, 2H, Ar-H), 7.65(s, 1H, Ar-H), 7.96(m, 2H, Ar-H)。

【0050】上記で合成した2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェノール)-2H-ベンゾトリアゾール12.1g(30.9ミリモル)及び2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール10.4g(30.9ミリモル)をキシレン64mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液1.5mlを加えた後、窒素気流下で10時間還流した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。このとき析出した黄色結晶を濾取し、イソプロピルアルコールで再結晶化し、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-メタクリロイルオキシプロピル)フェノール]が白色結晶として12.2g得られた(収率70.7%、純度98.6%)。

¹H-NMR(CDC1₃): δ=1.88(s, 6H, CH₃), 3.02(t, 4H, CH₂), 3.30(t, 4H, CH₂), 4.27(s, 2H, CH₂), 4.40(t, 4H, CH₂), 5.50(s, 2H, ビニル), 6.05(s, 2H, ビニル), 7.30(s, 2H, Ar-H), 7.49(m, 4H, Ar-H), 7.90(m, 4H, Ar-H), 8.20(s, 2H, Ar-H), 11.80(s, 2H, Ar

-OH)。

【0051】合成例3 (重合性ビスベンゾトリアゾール化合物(2)の製造)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール22.5g(0.1モル)、80%パラホルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱還流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収すると目的物である、2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール31.3gが褐色オイルとして得られた(収率96.9%、純度96.0%)。

¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.09(t, 6H, CH₃)、2.32(s, 3H, CH₃)、2.65(q, 4H, N-CH₂)、3.85(s, 2H, Ar-CH₂-N)、6.97(s, 1H, Ar-H)、7.41(m, 2H, Ar-H)、7.55(s, 1H, Ar-H)、7.97(m, 2H, Ar-H)。

【0052】上記で合成した粗2-(3'-N,N-ジエチルアミノメチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール10.0g(30.9ミリモル)、及び2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール10.0g(30.9ミリモル)をキシレン64mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液1.5mlを加えた後、窒素気流下で10時間還流した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。このとき析出した黄色結晶を濾別後、イソプロピルアルコールで再結晶すると、6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メタクリロイルオキシエチル)-2-[3'-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル]メチルフェノール(以下、RUVA-1と略す)が白色結晶として12.4g得られた(収率70.7%、純度98.6%)。

¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.86(s, 6H, CH₃)、2.35(s, 3H, CH₃)、2.99(t, 2H, CH₂)、4.26(s, 2H, CH₂)、4.37(t, 4H, CH₂O)、5.45(s, 1H, ビニル)、6.04(s, 1H, ビニル)、7.13(d, 2H, Ar-H)、7.20(d, 2H, Ar-H)、7.48(m, 4H, Ar-H)、7.93(m, 4H, Ar-H)、8.11(s, 1H, Ar-H)、8.21(d, 1H, Ar-H)、11.48(s, 1H, Ar-OH)、11.61(s, 1H, Ar-OH)。

【0053】合成例4 (高分子型紫外線吸収剤C-1の製造)

攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー、滴下ロート、

窒素ガス導入・排気孔及び温度計を取り付けたフラスコにトリメトキシシリルプロピルメタクリレート(SMA)3.24部、トリメチルシロキシシリルプロピルメタクリレート(SMA-2)2.43部、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(商品名:RUVA-93、大塚化学(株)製)2.43部を7.1部のトルエンに溶解した反応溶液を窒素気流下90℃まで加熱したのち(単量体重量比率:SMA/SMA-2/RUVA-93=4/3/3)、アゾビスブチロニトリル0.4部を2.6部のトルエンに溶解したものを滴下し、さらに90℃で4時間反応させて、重量平均分子量Mw=5320のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-1」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0054】合成例5 (高分子型紫外線吸収剤C-2の製造)

SMA-2に代えて2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)を使用する以外は合成例4と同様にして(単量体重量比率:EHMA/SMA/RUVA-93=3/4/3)、重量平均分子量Mw=5100のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-2」という)の40%トルエン溶液を得た。

合成例6 (高分子型紫外線吸収剤C-3の製造)

EHMA 2.43部に代えてメチルメタクリレート(MMA)4.86部を使用し且つSAMの使用量を0.81部に変更する以外は、合成例5と同様に操作し(単量体重量比率:MMA/SMA/RUVA-93=6/1/3)、重量平均分子量Mw=5020のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-3」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0055】合成例7 (高分子型紫外線吸収剤C-4の製造)

攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー、滴下ロート、窒素ガス導入・排気孔及び温度計を取り付けたフラスコにメチルメタクリレート(MMA)4.86部、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート(SMA)0.81部、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(RUVA-93)2.43部、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート(商品名:MARKLA-82、アデカ・アークス化学(株)製)0.08部を7.1部のトルエンに溶解した反応溶液(単量体重量比率:MMA/SMA/RUVA-93/MARKLA-82=6/1/3/0.1)を窒素気流下90℃まで加熱した。これに、アゾビスブチロニトリル0.4部を2.6部のトルエンに溶解したものを滴下し、さらに90℃で4時間反応させて、重量平均分子量Mw=4800のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-4」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0056】合成例8 (高分子型紫外線吸収剤C-5の

製造)

RUVA-93に代えて2, 4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン(T-UVA)を使用する以外は合成例6と同様にして(単量体重量比率:MMA/SMA/T-UVA=6/1/3)、重量平均分子量 $M_w=4950$ のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-5」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0057】合成例9(高分子型紫外線吸収剤C-6の製造)

RUVA-93に代えて合成例1で製造した2, 2'-メチレン-ビス-[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェノール](MBUVA-1)を使用する以外は合成例6と同様にして(単量体重量比率:MMA/SMA/MBUVA-1=6/1/3)、重量平均分子量 $M_w=5680$ のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-6」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0058】合成例10(高分子型紫外線吸収剤C-7の製造)

RUVA-93に代えて合成例2で製造した2, 2'-メチレン-ビス-[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-メタクリロイルオキシプロピル)フェノール](MBUVA-2)を使用する以外は合成例6と同様にして(単量体重量比率:MMA/SMA/MBUVA-2=6/1/3)、重量平均分子量 $M_w=5680$ のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-7」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0059】合成例11(高分子型紫外線吸収剤C-8の製造)

RUVA-93に代えて合成例3で製造した6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メタクリロイルオキシエチル-2-[3'-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル]メチルフェノール(以下、RUVA-1と略す)を使用する以外は合成例6と同様にして(単量体重

量比率:MMA/SMA/RUVA-3=6/1/3)、重量平均分子量 $M_w=5680$ のアクリル樹脂系紫外線吸収剤(以下「C-8」という)の40%トルエン溶液を得た。

【0060】実施例1~5及び比較例1~2

以下においては、次の各成分を使用した。

(A)成分(変性シリコン系室温硬化性重合体):主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端にジメトキシシリル基を有する重合体(商品名:MSポリマーS-20

3, MSポリマーS-903、鐘淵化学工業(株)製)

(B)成分(接着性付与剤):N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:TSL-8340、東芝シリコン(株)製、)

(D)成分(硬化触媒):ジブチル錫ジラウレート
脱水剤:ビニルトリメトキシシラン(商品名:TSL-8310、東芝シリコン(株)製)

可塑剤:ジオクチルフタレート(商品名:DOP、積水化学工業(株)製、)

充填剤:炭酸カルシウム(商品名:CCR、白石工業(株)製)

酸化防止剤:ヒンダードアミン(商品名:チヌビン-123、チバスペシャリティーケミカルズ製)

添加型紫外線吸収剤(比較例):UVA-1(商品名:チヌビン-384、チバスペシャリティーケミカルズ製)

高分子型紫外線吸収剤(比較例):UVA-2(商品名:UVA-635L、一方社油脂工業(株)製)

表1に示す配合組成(部)で、主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端にジメトキシシリル基を有する変性シリコン系室温硬化性重合体(MSポリマーS-203又はMSポリマーS-903)と乾燥した炭酸カルシウムとをプラネタリーミキサーにて混合し、更に可塑剤及び他の成分を順次添加混合し、室温硬化性組成物を製造した。

【0061】

【表1】

23

24

	実 施 例								比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
MSポリマーS-203	100		100		100		100	100	100	100
MSポリマーS-903		100		100		100				
接着性付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C-1	2									
C-2		2								
C-3			2							
C-4				2						
C-5					2					
C-6						2				
C-7							2			
C-8								2		
チヌピンー123	0.05	0.05	0.05		0.05			0.05	0.05	0.05
UVA-1									2	
UVA-2										2
ジブチル錫ラウレート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ジオクチルフタレート	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脱水剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0062】試験例1

実施例1～5及び比較例1、2で得られた室温硬化性組成物を用い、JISA5758に準拠する引張接着性試験（被着体として厚み5mmの塩化ビニル鋼板を使用し、ノンプライマーの条件で測定）を行い、50%引張応力、最大引張応力、最大荷重時の伸び、破壊形態を観察した。次いで、デューサイクルサンシャインウエザー

*0℃、シャワー無し）を用いて1000時間及び2000時間の促進暴露試験を行った後、同様にして50%引張応力、最大引張応力、最大荷重時の伸び、破壊形態を観察した。結果を表2および3に示す。尚、表2および3における50%引張応力と最大引張力の単位は、N/cm²、最大荷重時の伸びの単位は%である。

30
メータWEL-SUN-DC（スガ試験機（株）製、6*

【0063】

【表2】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
初期物性	50%引張応力	27	27	28	28	24	27	27	27
	最大引張応力	72	76	76	72	69	72	76	76
	伸び	450	450	520	510	430	420	410	520
	破壊形態	問題なし							
耐候性試験後物性	50%引張応力	32	33	35	35	29	32	33	31
	最大引張応力	76	82	85	75	72	76	82	79
	伸び	410	420	480	490	400	400	400	480
	破壊形態	問題なし							
試験後物性	50%引張応力	34	36	38	38	32	34	33	32
	最大引張応力	79	86	81	80	78	79	84	81
	伸び	380	380	420	450	380	380	380	420
	破壊形態	問題なし							

【0064】

【表3】

25

		比較例		
		1	2	
初期物性	50%引張応力	20	18	
	最大引張応力	71	71	
	伸び	400	410	
	破壊形態	問題なし		
耐候性試験後物性	一	50%引張応力	測定不可	
	○	最大引張応力	3	9
	○	伸び	5	10
	○	破壊形態	接着面で剥がれ	
	二	50%引張応力	測定不可	
	○	最大引張応力	剥がれ	
	○	伸び	測定不可	5
	○	破壊形態	接着面で剥がれ	

26

【0065】表2および3中、「破壊形態」の項目における「問題なし」とは、接着面で剥がれを起こさず、硬化物自体が破壊したことを意味する。表2から、実施例1～5の本発明の硬化組成物は、耐候性試験後も施工当初の物性及び接着性を示しているのに対し、一方表3から比較例1～2の硬化組成物は耐候性試験後基材から極めて剥がれやすすくない、シーリング剤としての不適當であることが明らかである。

10

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 K 5/544		C 08 K 5/544	
		5/57	
C 08 L 33/14		C 08 L 33/14	
C 09 K 3/00	1 0 4	C 09 K 3/00	1 0 4 C
			1 0 4 B
// C 09 D 171/00		C 09 D 171/00	
		183/06	
C 09 J 171/00		C 09 J 171/00	
		183/06	
C 09 K 3/10		C 09 K 3/10	G

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA31 AB15 AC01
 4J002 BG012 BG022 BG072 CP181
 EX076 EZ047 FD010 FD020
 FD052 FD060 FD070 FD147
 GH00 GH01 GJ01 GJ02
 4J038 DF011 FA172 GA01 GA09
 GA12 GA15 JA47 JB28 JB35
 JB36 JC35 JC41 KA03 KA04
 LA03 MA06 NA03 PA20
 4J040 EE011 FA172 GA02 GA03
 GA05 GA07 GA31 HB24 HC22
 HC24 HC25 HD42 JB04 KA14
 KA16 KA29 LA07
 4J100 AJ02R AL03R AL04R AL08P
 AL08Q AL08R AL08S AL09R
 AL10R AL66P AM21Q AM21S
 BA03P BA03R BA08R BA31R
 BA71Q BA75Q BA80Q BA81Q
 BB01P BB01Q BB03P BC03R
 BC04R BC43P BC43R BC65S
 BC73P BC75P CA05 CA06
 JA15